

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-139411

(43)Date of publication of application : 26.05.1998

(51)Int.Cl.

C01B 31/04

B01J 19/12

(21)Application number : 08-315617

(71)Applicant : NEC CORP

(22)Date of filing : 12.11.1996

(72)Inventor : HIURA HIDEFUMI

(54) CARBON MATERIAL AND ITS PRODUCTION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce graphite having geometrical holes, such as round or polygonal holes, with regular spacings by boring minute holes at least in the first atomic layer of the graphite with electron beams and heating the graphite.

SOLUTION: This carbon material, which has round holes, round holes in combination of different hole diameters, or polygonal holes at least in the first atomic layer of the graphite surface, is produced by forming one or more fine holes in the graphite surface by radiation of electron beams, convergent ion beams or convergent electron beams, or with a scanning tunnel microscope or interatomic force microscope, and growing the hole by heating, for example, at 1,500-3,500° C, until the hole diameter becomes 500nm at maximum, thereby forming round holes of a combination of different round holes in the material, or until the hole diameter becomes 500nm or larger, thereby forming polygonal holes in the material. The higher the heating temperature and the longer the heating time, the larger the holes grow.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 12.11.1996

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 18.04.2000

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3447492

[Date of registration] 04.07.2003

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2000-07472

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 18.05.2000

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-139411

(43) 公開日 平成10年(1998) 5 月26日

(51) Int.Cl.⁶

C 0 1 B 31/04

B 0 1 J 19/12

識別記号

1 0 1

F I

C 0 1 B 31/04

B 0 1 J 19/12

1 0 1 Z

F

審査請求 有 請求項の数 7 F D (全 14 頁)

(21) 出願番号

特願平8-315617

(22) 出願日

平成 8 年(1996) 11 月12日

(71) 出願人 000004237

日本電気株式会社

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号

(72) 発明者 日浦 英文

東京都港区芝五丁目 7 番 1 号 日本電気株式会社内

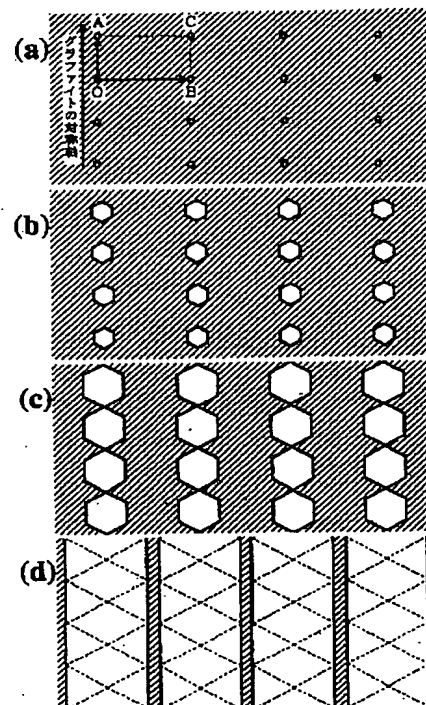
(74) 代理人 弁理士 京本 直樹 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 炭素材料とその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 穴開き構造を有するグラファイトシートや、幾何学的形状を持つ微小なグラファイトを提供する。

【解決手段】 グラファイトに電子ビームを照射し、表面に円や正六角形の微小な穴を形成し、加熱することによって穴をグラファイト面内方向に成長させる。照射する電子には2つの働きがあり、衝突による初期的な穴の形成、ならびに加熱効果による穴の成長促進である。穴の成長点を微細加工技術で周期的に形成し、加熱処理を行うことにより、周期的に穴の開いたグラファイトや微小グラファイト周期構造を製造することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】 グラファイトの少なくとも表面第 1 原子層に、円形の穴又は円形の組み合わせによる穴、又は多角形の穴を有することを特徴とする炭素材料。

【請求項 2】 グラファイトの少なくとも表面第 1 原子層端が、直線状もしくは幾何学的形状であることを特徴とする炭素材料。

【請求項 3】 前記穴もしくは端の幾何学的形状が一定周期で形成されていることを特徴とする請求項 1 または請求項 2 記載の炭素材料。

【請求項 4】 グラファイトの少なくとも表面第 1 原子層に円形又は円形の組み合わせによる穴を有する炭素材料の製造方法であって、電子ビーム又は収束イオンビーム又は集束電子ビームの照射、あるいは STM（走査型トンネル顕微鏡）又は AFM（原子間力顕微鏡）によってグラファイト表面に微小な穴を単数あるいは複数個形成した後、前記グラファイトを加熱することによって前記穴を成長させ、前記加熱工程時に穴をその直径が 500 nm 以下の大きさまで成長させることを特徴とする炭素材料の製造方法。

【請求項 5】 グラファイトの少なくとも表面第 1 原子層に多角形の穴を有する炭素材料の製造方法であって、電子ビーム又は収束イオンビーム又は集束電子ビームの照射、あるいは STM（走査型トンネル顕微鏡）又は AFM（原子間力顕微鏡）によってグラファイト表面に単数もしくは複数個の微小な穴を形成した後、前記グラファイトを加熱することによって前記穴を成長させ、前記加熱工程時に穴をその直径が 500 nm 以上の大きさまで成長させることを特徴とする炭素材料の製造方法。

【請求項 6】 請求項 2 記載の炭素材料の製造方法であって、電子ビーム又は収束イオンビーム又は集束電子ビームの照射、あるいは STM（走査型トンネル顕微鏡）又は AFM（原子間力顕微鏡）によってグラファイト表面に複数の微小な穴を形成した後、前記グラファイトを加熱することによって前記穴を成長させることを特徴とする炭素材料の製造方法。

【請求項 7】 請求項 3 記載の炭素材料の製造方法であって、電子ビーム又は収束イオンビーム又は集束電子ビームの照射、あるいは STM（走査型トンネル顕微鏡）又は AFM（原子間力顕微鏡）によってグラファイト表面に微小な穴を周期的に形成した後、前記グラファイトを加熱することによって前記穴を成長させることを特徴とする炭素材料の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、新しい形状の炭素材料に関するもので、とりわけ化学からエレクトロニクスに渡る次世代の産業に使用される可能性を秘めた新材料およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、炭素材料として、カーボンブラック、アモルファスカーボン、ガラス状炭素、グラファイト、およびダイヤモンドが広く知られている。これらの中で、カーボンブラック、アモルファスカーボン、およびガラス状炭素は一定の周期構造を持たない炭素物質である。

【0003】一方、グラファイトは 6 炭素環の網目構造の 2 次元シートが半周期ずれて積層構造となったもので、結果として、2 次元の電気伝導性を有することが知られ、そのバルクの構造や物性は良く理解されている。また、ダイヤモンドは所謂ダイヤモンド構造を有する 3 次元結晶で、その強度を利用した多くの応用がある。

【0004】最近、これらの従来の炭素形態とは異なる新しい炭素物質であるフラーレン（C₆₀など）やカーボン・ナノチューブが注目されている。フラーレンの代表として知られる C₆₀は、1985 年、ネイチャー（Nature）、318 巻、162-163 頁に記載のように、60 個の炭素がサッカーボール状に集合してできたものであり、その高い対称性に基づく電子構造から半導体物性、電気伝導物性、超伝導物性など多様な物性を示し、有用な物質として大きな期待を持たれている。

【0005】また、カーボン・ナノチューブはグラファイト・シートを丸めた円筒が数個入れ子状になったものであり、その直径がナノメートルオーダーのサイズの極めて微小な物質である。直径のサイズがマイクロメートルオーダーの炭素繊維は古くから知られていたが、直径がナノメートル領域の炭素チューブは、1991 年、ネイチャー（Nature）、354 巻、56-58 頁で明らかにされ、1 次元電気伝導ワイヤー、触媒、および超強化構造体として大きな注目を集めている。

【0006】特に、カーボン・ナノチューブの入れ子構造を形成する 1 つ 1 つの炭素チューブの電気物性が、その直径とらせん構造に依存して、金属から種々の大きさのバンドギャップを持つ半導体に変化する性質はこの物質の大きな魅力となっている。実際、構造の異なる 1 つ 1 つのナノチューブが予想以上に多様な電気伝導特性を呈することが微細加工技術で作製された 4 端子回路の電気伝導度測定から明らかにされている（1996 年、ネイチャー（Nature）、382 巻、54-56 頁）。また、ナノチューブがダイヤモンドを凌ぐ著しく大きな剛性を持っていることが、最近、理論的予測のみならず実験的にも明らかにされている（1996 年、ネイチャー（Nature）、381 巻、678-680 頁）。

【0007】新しい炭素形態であるフラーレン、カーボン・ナノチューブの物性解明に刺激され、それらに続く新しい形状の炭素材料の探索が行われている。その 1 つにグラファイトシートがその対称軸に沿って切断されたり、折り畳まれたりすることによって形成される微小な幾何学的構造が知られている（特開平 6-257019

10

20

30

40

50

号公報)。

【0008】このグラファイトの微小構造は“グラファイトの折り紙”として概念化され、その構造は原子間力顕微鏡(AFM)や走査型トンネル顕微鏡(STM)などの実験的手段で詳細に解明され、その独特の物性について期待が持たれて、1994年、ネイチャー(Nature)、367巻、148-151頁や、1995年、アドバンスドマテリアル(Advanced Materials)、7(6)巻、582-586頁に記載されている。

【0009】最近、グラファイトの折り紙の最も単純なモデルであるグラファイトリボンに対して理論的計算が行われ、それが既存の炭素材料には見られない独特の物性を持つことが、1996年、表面、34(4)巻、49-56頁に示唆されている。

【0010】グラファイトリボンとは1枚の短冊状のグラファイトのことで、通常のグラファイトシートが無限の広がりを持つと見なせる2次元グラファイトであるのに対して、グラファイトリボンはミクロな有限の大きさを持つ1次元グラファイトである。

【0011】このグラファイトリボンの物性は、その端の構造に大きく影響を受ける。最も典型的な端の構造には、図1に示すようにアームチェア(armchair)端とジグザグ(zigzag)端の2種類がある。前者はグラファイトシートを炭素-炭素結合に対して平行に切断した時に生じ、後者は垂直方向に切ると出来る。

【0012】バンド計算によると、アームチェア端を持つグラファイトリボンの場合、リボンの幅を広げていくと3つ毎に金属が現れ、それ以外は絶縁体となる。絶縁体となる場合でもリボンの幅が広くなるにつれ、バンドギャップは次第に小さくなり一種の半導体と見なせるようになる。この周期性はカーボン・ナノチューブを想起させる独特の電子物性である。

【0013】一方、ジグザグ端を持つグラファイトリボンには、フェルミ準位近傍に局在状態を示す鋭いピークが状態密度として現れる。これによりフェルミ面の不安定性が誘起され、結果的に有限の磁化が生じ、局所的な強磁性的秩序が出現すると予想されている。強磁性になることは通常の無限の広がりを持つ2次元グラファイトでは起こり得ないことである。この様に、グラファイトリボン、それを含むグラファイトの折り紙に新しい物性を期待することが可能である。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の炭素材料にはそれぞれいくつかの問題点が存在する。まず、カーボンブラック、アモルファスカーボンやガラス状炭素、ならびにグラファイトやダイヤモンドを電子デバイスに利用することは簡単には出来ない。その理由は前者のカーボンブラック、アモルファスカーボンやガラ

ス状炭素が一定の周期構造がない集合体であるため、小さな領域で加工しても物性がまちまちで期待する特定の物性を発現出来ないからである。また、後者では、それらのバルクの構造と物性が良く理解されていても、ミクロな構造を作る一般的方法が知られていない問題がある。

【0015】フラーレンに関しては超伝導体、電気伝導体として利用するにあたり、アルカリ金属などで電子をドープする必要がある。しかし、その化合物は空气中、非常に不安定で取り扱いが困難であり、所望の範囲に渡って欠陥のない安定な結晶を作る一般的技術の開発を待たねばならない。

【0016】カーボン・ナノチューブは、その特異な電子物性のため量子細線などへの応用が考えられ、上記の炭素材料の中では最も期待できる新しい素材であるが、その形状が円筒型のみに限られること、ナノメートル領域で所望の大きさと形状のものを製造することが困難であるなどの不都合がある。

【0017】一方、グラファイトの折り紙はグラファイトリボンのように短冊状のもの、直角三角形、正三角形のもの、さらにそれらが組み合わさったもの、多重に折り畳まれたものなど形状に関して自由度が高く、大きさも任意のものが選べる。このことはグラファイトの折り紙が多様な新しい物性を持つことを意味する。この様な構造はAFMやSTMでグラファイトを切断、折り畳むという加工法で自由に作ることが出来ることが示されている(特開平6-257019号公報)。

【0018】しかしながら、AFM、STMを用いた微細加工技術によるグラファイトの折り紙の製造は、原子レベルでの加工の端の乱れ、加工した下層のグラファイトの損壊などの欠点がある。

【0019】

【課題を解決するための手段】本発明は、グラファイト表面を加工して出来る円形や円形の組み合わせの形状、多角形など幾何学的な穴を有するグラファイトとその製造方法、ならびに、グラファイト端が直線状あるいは幾何学形状のグラファイトとその製造方法、さらに幾何学的な穴を一定間隔で作ることにより、周期的に穴の開いたグラファイトシートや穴の残りの部分に周期的に配置されたグラファイトの微小な幾何学的構造とその製造方法を提供するものである。

【0020】本発明のグラファイトの少なくとも表面第1原子層に円形又は円形の組み合わせによる穴を有する炭素材料は、電子ビーム又は収束イオンビーム又は集束電子ビームの照射、あるいはSTM(走査型トンネル顕微鏡)又はAFM(原子間力顕微鏡)によってグラファイト表面に単数もしくは複数個の微小な穴を形成した後、グラファイトを加熱することによって前記穴を成長させ、加熱工程時に穴をその直径が500nm以下の大きさまで成長させることによって製造する。

【0021】また、グラファイトの少なくとも表面第1原子層に多角形の穴を有する炭素材料は、先の加熱工程時に穴をその直径が500nm以上の大きさまで成長させることによって製造できる。

【0022】端が直線状あるいは幾何学形状のグラファイトも、電子ビーム又は収束イオンビーム又は集束電子ビームの照射、あるいはSTM（走査型トンネル顕微鏡）又はAFM（原子間力顕微鏡）によってグラファイト表面に複数の微小な穴を形成した後、グラファイトを加熱して穴を成長させることにより作製できる。

【0023】周期構造を得るには、グラファイト表面に前記微小な穴を周期的に形成した後、グラファイトを加熱し穴を成長させればよい。

【0024】グラファイトに電子ビームを照射することにより、グラファイト表面の最上層1層のみを原子レベルの正確さで選択的に加工でき、かつ下層に影響を及ぼさないで、微小な円（直径：約5～500nm）や正六角形（平行な2辺間の距離：約500nm～数 μ m）の穴（深さ：0.34nm）を開けることができる。

【0025】上記穴の形成は、集束イオンビーム、集束電子ビームの照射や、STMやAFMの探針の利用によっても、グラファイト表面の最上層1層のみを原子レベルの正確さで選択的に加工でき、かつ下層に影響を及ぼさないで、微小な円や正六角形の穴を開けることができる。

【0026】正六角形以外の多角形の穴は、正六角形の穴の組み合わせにより形成でき、種となる穴を複数個間隔を近接して形成しておき、各穴が面内方向に大きさが約500nmより大きくなるまで成長させることによって、グラファイト表面に形成できる。

【0027】また、微細加工技術により穴の成長開始点となる微小な穴をグラファイト表面に一定間隔で形成し、その後の加熱によって穴をグラファイト面内方向に成長させることにより、規則的に穴が開いたグラファイト、または穴が開けられ残った部分である微小グラファイトの周期構造を得ることができる。穴を一定間隔で周期的にグラファイト面に形成する場合には、電子ビーム自体に集束性が乏しい場合もあるため、ナノメートルオーダーの加工が可能である集束イオンビーム、集束電子ビーム、STMやAFMの使用が好ましい。

【0028】本発明の円形、円形の組み合わせ、もしくは多角形の微小な穴を有するグラファイト、及び穴が形成された残りの部分である幾何学的な形状の微小グラファイトは、加工された端が原子レベルの正確さで曲線あるいは直線を成し、かつ下層のグラファイト層に損傷がない。また、穴の成長点の配置を変えることにより、周期的に並んだ様々な幾何学的形状を持つ微小グラファイトを作製することが出来る。

【0029】従来のグラファイトの折り紙などの幾何学的微小構造を有するグラファイトを作る意義は、前述し

たようにそれが2次元グラファイトには見られない独特の電子物性、磁氣的性質を持つことである。また、このグラファイトの微小構造を2次元平面内に周期的に配置すれば、その相互作用に基づくさらなる新しい物性の発現が期待できる。従って、多数のグラファイトの折り紙を周期的に配列させ得ることは産業上の利用において非常に大きなメリットである。

【0030】さらに、有限の大きさを持つ1次元グラファイトの特異な物性を考慮すると、2次元グラファイトに有限の大きさを持つ空乏（穴）が多数存在する本発明のグラファイト形状、及びその空乏が周期的に配置された形状のグラファイト構造物についても独特の物性を持つことが演繹される。また、周期的構造が形成された本発明のグラファイト基板上に他の物質を結晶成長させれば、基板の周期性に依存する新しい結晶構造を構築できる可能性がある。

【0031】

【発明の実施の形態】次に、本発明の実施の形態を説明する。

【0032】本発明は、電子ビーム、収束イオンビーム、集束電子ビームの照射や、STMやAFMによってグラファイト表面の第1層の2次元グラファイトのみに円や正六角形の空乏（穴）があるグラファイトならびにそれを作る方法を基本とし、それら円や正六角形の穴の組み合わせにより、図3～図10に示すような幾何学的形状のグラファイトを得ることができる。

【0033】加工は、真空中（ $<10^{-6}$ torr）、グラファイト表面に適当なエネルギーを持つ電子ビームを照射することで行われる。この時、照射する電子には2つの働きがあり、[1]電子衝突の運動エネルギーにより、種となる微小な円形の穴（穴の成長点と称す）（直径：10nm、深さ：0.34nm＝グラファイト層間距離）を直接形成すること、[2]電子照射による加熱で、その微小な穴の円周上の炭素原子を内側から順序良く徐々に蒸発させ、穴を成長させることである。なお、深さ方向には穴は成長せず、面内方向に大きさが約500nmまでは円、それ以降は、角が丸みを帯びた正六角形の形状に成長する。穴の成長の様子を図2の模式図に示す。

【0034】各穴の正六角形のある一边は互いに平行であり、正六角形の一辺を含む直線はグラファイトシートの3回対称軸に正確に一致する。このことは、炭素原子がでたらめに抜けていくのではなく、グラファイトシートの2次元格子上の一定の方向に並んだ炭素原子列が同時に蒸発し、次はそれに隣接する次の列が蒸発することを意味している。すなわち、穴はその端において原子レベルの正確さで規則正しい構造を保持しつつ成長する。

【0035】穴の形状や大きさを決定する重要な要因は、照射する電子の運動エネルギー、電子ビームの電流密度、ならびに照射による加熱の度合（表面温度）と照

射時間（加熱時間）の積である。

【0036】まず、電子のエネルギーおよび電流密度に関してであるが、上記【1】において、種となる穴の形成には、少なくとも電子1個あたり約4キロエレクトロンボルト（keV）の運動エネルギーが必要で、また、電子ビームの電流密度に関して閾値があり、約 2.5×10^{-1} アンペア／平方センチ（A/cm²）以下では穴を開けることが出来ない。従って、電子のエネルギーを4keVに固定し、電子ビームの電流密度を 2.5×10^{-1} A/cm²以上にして種となる穴を形成し、その後、上記【2】の穴の成長のために電子ビームの電流密度を 2.5×10^{-1} A/cm²以下にして加熱を行えば、グラファイト表面最上層のみに大きさの揃った円や正六角形の穴を形成することが出来る。なお、電子のエネルギーを変化させることでも同様の効果を生む。

【0037】次に、（表面温度）×（加熱時間）の因子に関してであるが、炭素原子が徐々に蒸発する表面温度以上に保てば、表面温度もしくは加熱時間を加減することにより、穴の大きさを上記範囲で任意に決めることが出来る。なお、炭素原子が穴の周辺から徐々に蒸発する温度範囲は約1500～3500℃と考えられる。加熱の手段は上記電子ビーム加熱に限らず、他の加熱方法、例えば、抵抗加熱、黒鉛炉による加熱でもよい。

【0038】次に、グラファイト表面での穴の成長を利用して、周期性を持った微小な幾何学的構造を有するグラファイトの製造方法について述べる。穴の成長点の形成を電子ビームで行う場合、そのビーム自体に集束性が乏しい場合があり、形成された穴の成長点の配置がランダムになることがある。そこで、周期構造を作るためには、まず、微細加工技術を用いて種となる穴（穴の成長点）をある一定間隔でグラファイト表面に開ける必要がある。その方法としては、ナノメートルオーダーの加工が可能である集束イオンビーム、集束電子ビーム、STM、AFMなどの使用が好ましい。

【0039】幾何学的形状の穴が周期的に形成されたグラファイトを作製するには、大きさの揃った穴（穴の成長点）を形成することが重要で、集束イオンビームや集束電子ビームに関しては単位面積・単位時間当たりの粒子数を揃え、STMでは加工する時にSTM探針に加える高バイアス電圧を一定にすればよい。

【0040】上記微細加工技術を用いて種となる穴（穴の成長点）をある一定間隔でグラファイト表面に開ける加工をした後、その前加工されたグラファイトを電子ビームや抵抗加熱などの手段を用いて加熱し、加熱の度合いを調節することによって穴を所望の大きさに成長させて周期構造を形成する。

【0041】図3（a）は格子状に形成した穴の成長点の配置を示し、（b）、（c）はその後の加熱工程によって成長してゆく穴の形状を示し、（d）はさらに加熱を続けて成長させた場合に形成される周期性を持つグラ

ファイトの微小構造を示している。図の斜線部分は最上層のグラファイト面を示し、白抜きは穴の成長に伴い最上層を構成する炭素原子がなくなった部分を表す。図の上下方向は平面グラファイトの対称軸方向（以下の図4～図10も同様）で、それは正六角形の穴の一边を含む直線と平行である。

【0042】図3（d）は、図3（b）、（c）での隣り合う穴が成長し大きくなって一つに併合され、一枚のグラファイトが周期的な幾何学的形状を有する複数の微小なグラファイトに分割された様子を示している。

【0043】図3では、成長点の格子は長方形AOCBを単位胞とする長方形格子（ $\angle AOB=90^\circ$ ）であり、格子軸の1つ（直線OA）とグラファイトの対称軸は平行である。この場合、（a）と（c）の間の段階で、成長を止めれば穴開き構造のグラファイトシートが得られる。（d）の段階まで成長すると、短冊状のグラファイト（グラファイトリボン）が一定間隔で平行に配列した周期構造が形成される。さらに成長を続けるとグラファイトリボンの幅は段々細くなる。ある任意のところで成長を止めれば、所望の幅を持つグラファイトリボンの周期構造を形成することが出来る。なお、幾何学的な要請から、この構造を作るためには長方形格子の縦横比を $\sqrt{3}$ より大きくしなければならない（ $\text{線分OB} / \text{線分OA} > 1.7320508$ ）。

【0044】図4の（a）の左図は、種となる穴の成長点の配置が図3（a）と同じ長方形格子であるが、縦横比が $\sqrt{3}$ より小さく、この場合には、最終的な周期構造は菱形を規則正しくならべたものとなる（図4（a）右図参照）。この場合、さらに成長を進めると菱形の微小なグラファイトは次第に小さくなっていく。

【0045】図4（b）の左図は成長点が六方格子の場合で、加熱工程により穴を成長させると、図4（b）右図のような正六角形の微小グラファイトが、グラファイト最表面層に周期的に配列した構造となる。

【0046】また、図4（c）左図は、図4（b）左図の六方格子を 90° 回転した場合で、加熱工程により形成される周期構造は蜂の巣構造となる。

【0047】また、穴の成長が上記に述べた最終段階に達する以前に成長を止めれば、端が鋸状の1次元グラファイト（図3（c）や図4（a）右図の配置の場合）や、最初に決めた成長点の格子に対応する位置周辺に円や正六角形の穴が開いたグラファイトシートを作ることにも出来る。

【0048】成長点の格子の配置は自由に選べるため、多様な微小周期構造を有するグラファイトを作製することが可能である。例えば、図5（a）～図5（f）に示すような様々な形状を持つ微小グラファイトの周期構造を形成することができる。図5（a）は、成長点の格子軸の1つがグラファイトの対称軸と成す角が 30° の場合、（b）は 60° の場合、（c）は 90° の場合、

(d) は同じく 90° で、かつ2つの格子軸の成す角が 60° の場合、(e)、(f) は成長点を正六角形になるように配置した場合である。

【0049】

【実施例】電子ビームを発生できる装置（電子銃など）が備えられた真空装置に新しく劈開したグラファイト基板をセットし、真空中度が約 10^{-6} torr 以下になるまでターボポンプで排気する。

【0050】真空度が十分高くなったら、基板表面に吸着している酸素・水分子を取り除く目的のために、非常に電流密度の低い電子ビーム（ $5 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 以下）をグラファイト表面に照射し、約10分間、表面温度を 1000°C 以下に保ちつつ基板を加熱する。

【0051】次に、種となる穴を形成するために、1個あたり約 4 keV の運動エネルギーを持つ電子ビームを $2.5 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 以上の電流密度で基板に数秒から数分間照射する。この時の照射時間で種となる穴の密度が決定される。次いで、電子ビームの電流密度を閾値以下に保って上記基板を加熱することによって、穴を成長させる。尚、電子ビームの照射に限らず他の加熱手段を用いて穴を成長させてもよい。加熱工程時に上記記述の適当な表面温度と加熱時間を設定することにより、穴の大きさと形状を決めることが出来る。最後に、基板が冷えるまで同じ真空度を保ち、基板を取り出す。

【0052】次に、グラファイト微小構造を周期的につくるための微細加工法としてSTMを使用した場合について説明する。

【0053】STM探針を駆動するピエゾ素子をコンピュータで制御して、大気圧下、グラファイト劈開面上でSTM探針が所望の一定間隔で移動と停止を繰り返すように設定し、探針が停止した時に高バイアス電圧（約 $2.5 \sim 10$ ボルト）のパルスを加える。加えるバイアス電圧は大きくはないが、STM探針と試料間の距離は1ナノメートル以下程度のため、発生する電界は約 10^9 V/m と非常に大きく、この高電界がグラファイト表面を構成する炭素原子とグラファイト表面に吸着している水分子との化学反応を誘起する。

【0054】高電界はSTM探針の最先端直下のみにかかるので、その部分のみに反応が起こりグラファイト表面に穴が開く。最も小さい穴の直径は約4ナノメートルで、加えるバイアス電圧が高いほど、大きな穴が形成される。加える高バイアス電圧を一定にすれば、大きさの揃った穴が周期的にグラファイト表面に形成される。

【0055】次に、上記真空装置にSTMで表面加工されたグラファイト基板をセットし、先と同様の加熱工程の操作を行う。ただし、電子ビームで第2層表面に穴が形成されないように、電子のエネルギーが 4 keV 以下になるようにするか、電子ビームの電流密度が $2.5 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ を越えないように加熱を行う。勿論、加熱には他の通常の加熱手段を用いても良い。加熱温度

・時間は成長点の配置や最終的に必要な周期構造に合わせて決定する。

【0056】(1) 穴の成長過程

図6は、約 4 keV の電子をグラファイト表面に照射し続けた場合のHOPG表面をSTMで観察したもので、穴の成長過程がわかる図である。縦軸、横軸は平面内での長さのスケール、濃淡は基板垂直方向の底からの深さを示す。

【0057】約 4 keV の電子を照射し続けた場合、種となる穴の形成と、穴の成長が同時に起こるため、様々な成長段階の穴が存在し、いくつかの特徴が見られる。特徴の第1点は、成長段階によって穴の形状が円から正六角形に変化することである。大きさが約 $10 \sim 500 \text{ nm}$ までは円形、 500 nm 以上では角の丸まった六角形となる。

【0058】第2点は、それぞれの正六角形は互いに平行であること、すなわち、配向していることである。正六角形の平行な3組の2辺の方向はグラファイトシートの3本の対称軸と一致しており、正六角形の形状を保ちつつ成長するということは、炭素原子が成長点を中心とする周辺部分から原子レベルの精密さで蒸発していることを意味する。

【0059】第3点は穴の深さは常に 0.34 nm であること、すなわち、表面第1層のみが加工されていることである。言い換えると、穴は垂直方向には成長せず、水平方向のみで成長する。この現象の説明として、電子が最上層のみならず第2層以下をも変化させるのに必要なエネルギーを持たなかった可能性などが考えられる。

【0060】(2) 幾何学的な形状の穴を有するグラファイト材料

図7は、本発明により得られた感嘆符型「!」の穴を有するグラファイトのSTM像である。穴の成長点を一定間隔でなく、一部を隣接して形成しておくことにより、加熱工程時に穴の成長が途中でかち合い洋梨型の形状の穴になったものである。この様に、成長の種となる微小な穴の初期配置によって、特徴的な幾何学的な形状を持つ穴が成長し形成される。

【0061】(3) 加熱温度の依存性

次に、穴の成長工程時の加熱温度を変えた場合の、穴の成長への影響を調べた。図8は、穴の成長時の加熱時間が一定で、表面温度がそれぞれ (a) 約 1500°C 、

(b) 約 2500°C 、(c) 約 3500°C の場合のHOPG表面のSTM像である。図8(a)～(c)とも、それぞれ成長前の種となる穴の大きさは均一であり、深さはみなグラファイト1層分の 0.34 nm である。図8(a)では直径 $80 \pm 20 \text{ nm}$ 、(b)では $180 \pm 20 \text{ nm}$ 、(c)では $280 \pm 20 \text{ nm}$ で、表面温度が高いほど、穴が速く成長することを示している。なお、穴の密度は(a)～(c)とも約 $7 \text{ 個}/\mu\text{m}^2$ である。

この様に、表面温度を変化させることによって、穴の大

きを制御できる。また、加熱時間を変化させても同様な効果が得られ、加熱時間を長くするほど穴は大きく成長する。

【0062】(4)らせん形の穴を有するグラファイト材料

図9は、グラファイトのらせん転位上で穴を成長させた場合のSTM像である。らせん転位を中心に渦巻状の穴が開いており、中心部に近づくほどすり鉢状に深くなっている。全体の大きさは約2.5マイクロメートル、外形は歪な7角形である。螺旋の幅は約100ナノメートルで、約10段に及ぶ渦巻が中心に向かって形成されている。7角形のある頂点(図9中央部の上下の頂点)と渦の中心を結ぶ線上に欠陥が走っていることがSTMで確認できる。その欠陥を境にして、右と左でグラファイトの面内の対称軸がずれていることが、渦巻のまわりにある正六角形の穴の配向方向のずれから知ることが出来る。形状が正六角形にならず歪んだ7角形となるのはこの欠陥のためである。この様に深さ方向にも成長が進行するのは、らせん転位が存在する部分ではそれぞれの層を構成するグラファイトシートが連続して繋がっているためである。この様に、らせん転位を利用すれば、図9に示すような特徴的な微小構造を形成することができる。

【0063】(5)一次元格子構造

図10は、一直線上に成長点を配置した1次元格子の場合に、どのように穴が成長するかを示すSTM像である。成長点の大きさが一定であるため、成長した穴の大きさもほぼ一定となっており、穴の直径は約65ナノメートル、周期は約150ナノメートルである。

【0064】(6)二次元格子構造

図11は、成長途上にある周期構造の単位胞を示すSTM像である。成長点は2次元格子を形成している。穴の直径は約75ナノメートル、周期は横方向が約120ナノメートル、斜め方向が約170ナノメートルである。なお、正六角形の穴は大きさが約500ナノメートル以上に成長してから初めて形成されるので、正六角形の穴を周期構造に利用する場合は、その点を考慮して成長点を形成する間隔を決める。これによって、図3から図5に示すような周期構造が得られる。

【0065】

【発明の効果】本発明によれば、グラファイト表面に電子ビーム等を照射することによって形成される幾何学的な形状を持つ微小な穴の構造、ならびに、成長点となる穴を一定の間隔で配置し、成長させることによって形成される周期的に穴の開いたグラファイトや周期的に配列したグラファイトの微小な幾何学的構造物を作製できる。

【0066】本発明の円形もしくは正六角形の微小な穴を有するグラファイト、及び穴が形成された残りの部分である幾何学的な形状の微小グラファイトは、加工され

た端が原子レベルの正確さで曲線あるいは直線を成し、かつ下層のグラファイト層に損傷がない。また、穴の成長点の配置を変えることにより、周期的に並んだ様々な幾何学的形状を持つ微小グラファイトを作製することが出来る。

【0067】本発明によるグラファイトシートの穴開き構造や幾何学的形状を持つ微小なグラファイトは、通常のパルクのグラファイトには見られない電子物性、磁気的性質を持つことが期待される。この新しい形状の炭素材料は、ナノメートルサイズの微小構造の部品、結晶成長のための基板、集積回路内の細線、電子デバイス、量子効果デバイス、電極、磁性材料、磁気デバイスなどに利用することが可能であり、産業上の効果は大きい。

【図面の簡単な説明】

【図1】グラファイト平面の端の構造であるジグザグ端とアームチェア端を示す図である。

【図2】本発明によるグラファイト表面上での穴の成長過程を示す図である。

【図3】本発明による微小グラファイトの周期構造を製造する上での各段階の模式図を示す。(a)は穴の成長点の配置を示し、成長点の格子の1つの軸がグラファイトの対称軸に平行でもう1つの軸と成す角が90°かつ、格子の縦横比が $\sqrt{3}$ より大きい場合である。

(b)、(c)は穴の成長を示し、(d)は最終的に形成される微小グラファイトの周期構造を示す。

【図4】本発明による穴の成長点の配置と成長後に得られる微小グラファイトの周期構造を示す。グラファイトの対称軸は図の上下方向である。(a)は成長点の格子の1つの軸がグラファイトの対称軸に平行で、もう1つの軸と成す角が90°かつ、格子の縦横比が $\sqrt{3}$ より小さい場合、(b)は成長点が六方格子を形成する場合、(c)は(b)の六方格子を90°回転した場合。

【図5】本発明による様々な微小グラファイトの周期構造を示す。(a)は成長点の格子軸の1つがグラファイトの対称軸の成す角と30°の場合、(b)は60°の場合、(c)は90°の場合、(d)は同じく90°で、かつ2つの格子軸の成す角が60°の場合、

(e)、(f)は成長点を正六角形になるように配置した場合。

【図6】電子ビームで加工された結果、円や正六角形の穴の構造が形成されたグラファイト表面のSTM像を示す。

【図7】本発明による感嘆符型の形状の穴を有するグラファイトのSTM像である。

【図8】表面温度がそれぞれ(a)約1500℃、(b)約2500℃、(c)約3500℃で加熱成長された場合のHOPG表面のSTM像を示す。

【図9】本発明によるらせん転位上に形成した穴を有するグラファイトのSTM像を示す。

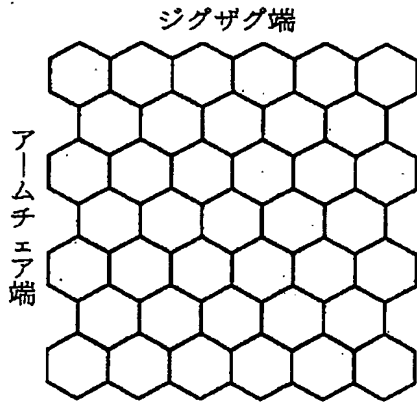
【図10】本発明による直線状に成長点を配置した場合

に形成される穴を有するグラファイトのSTM像である。

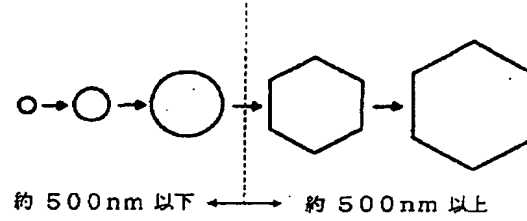
に形成される穴を有するグラファイトのSTM像である。

【図11】 本発明による格子状に成長点を配置した場合

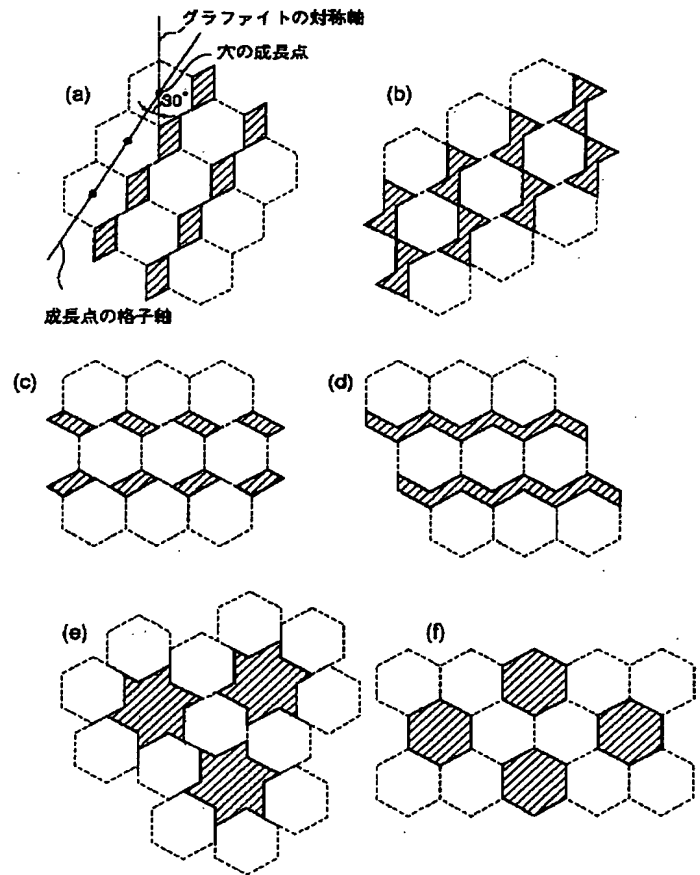
【図1】



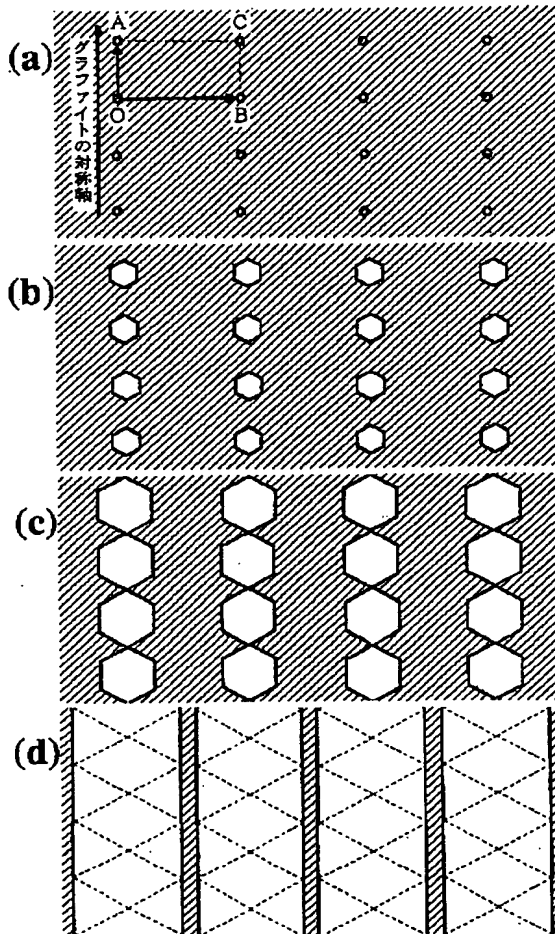
【図2】



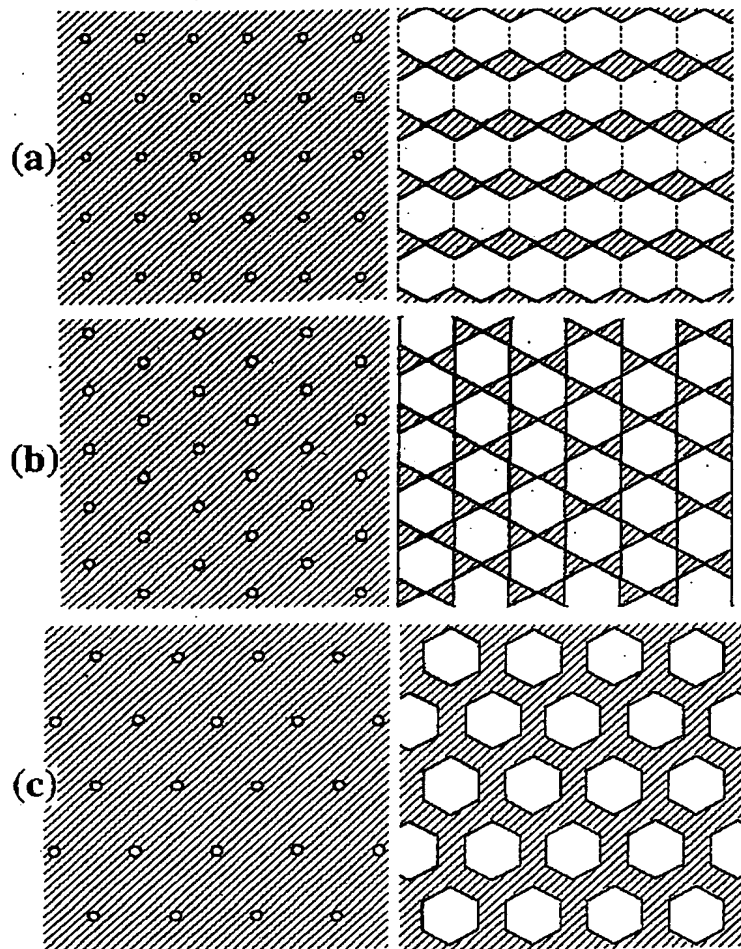
【図5】



【図3】

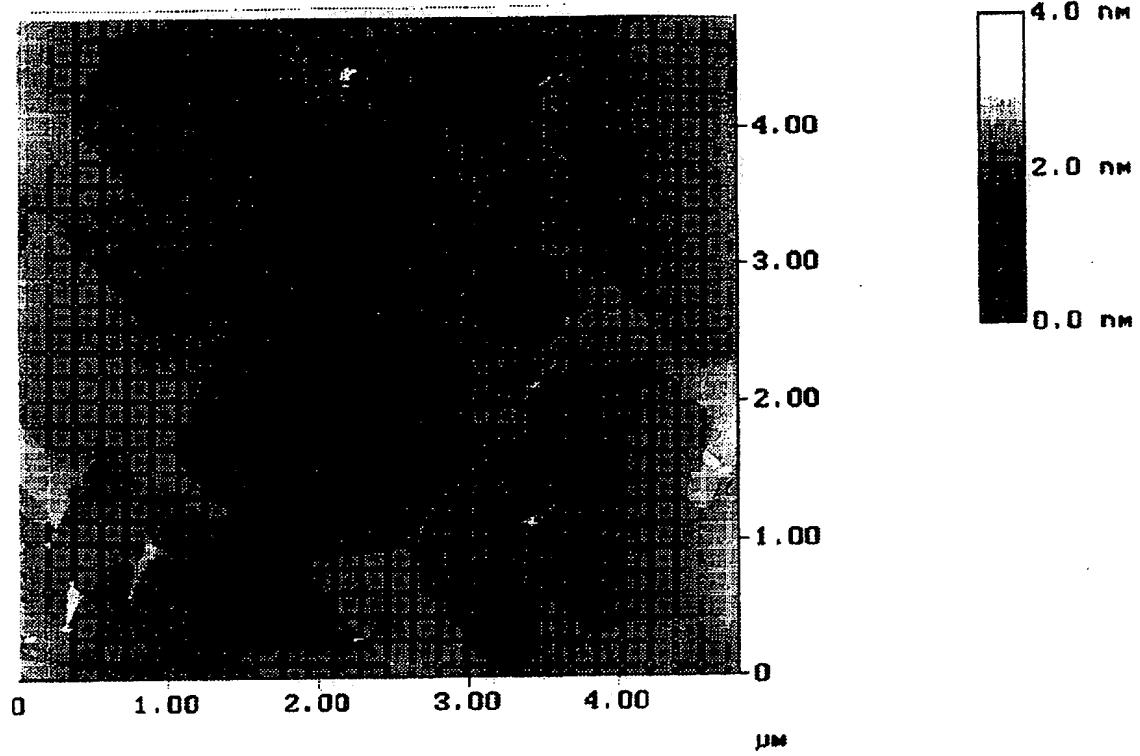


【図4】

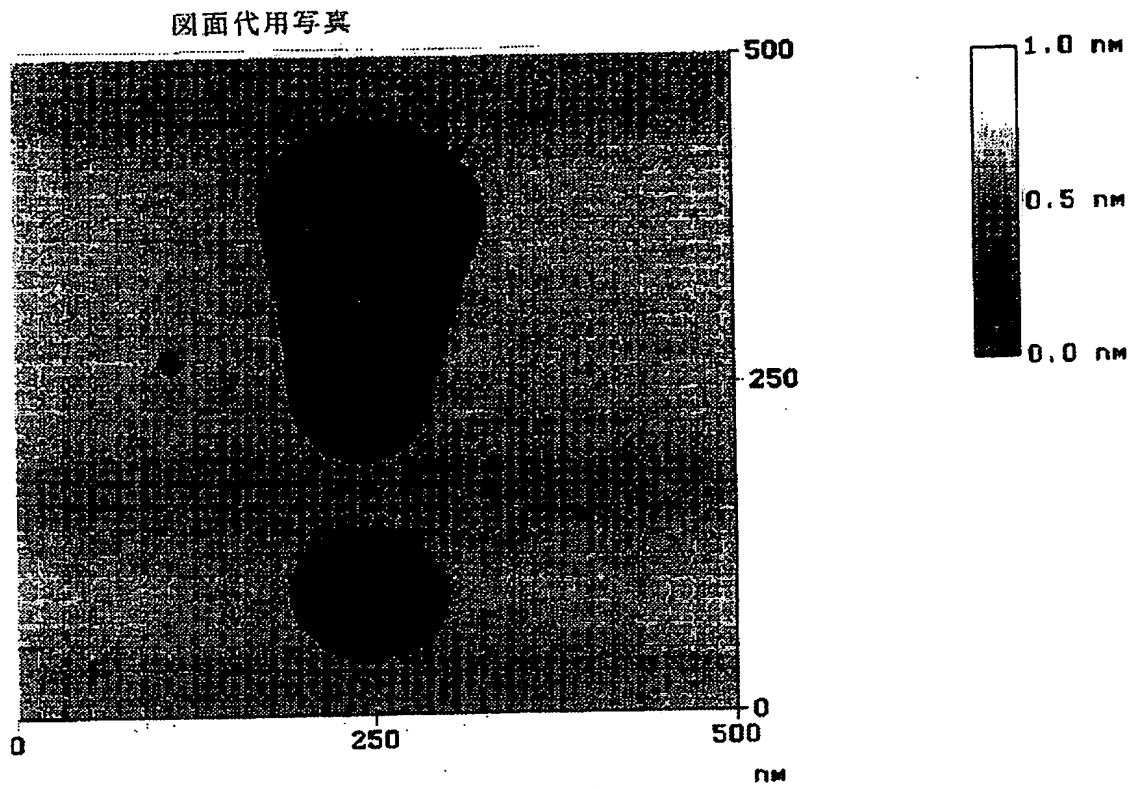


【図6】

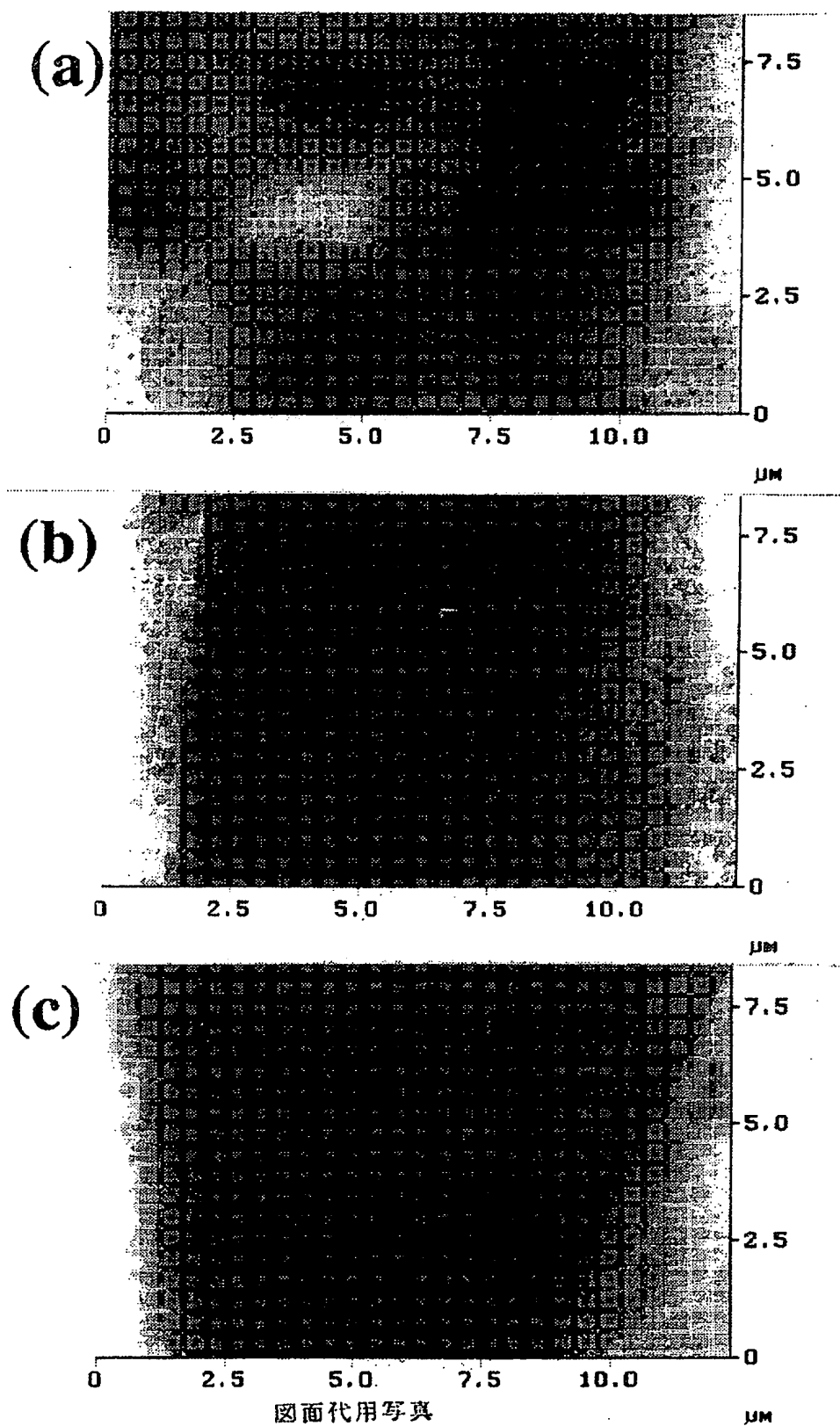
図面代用写真



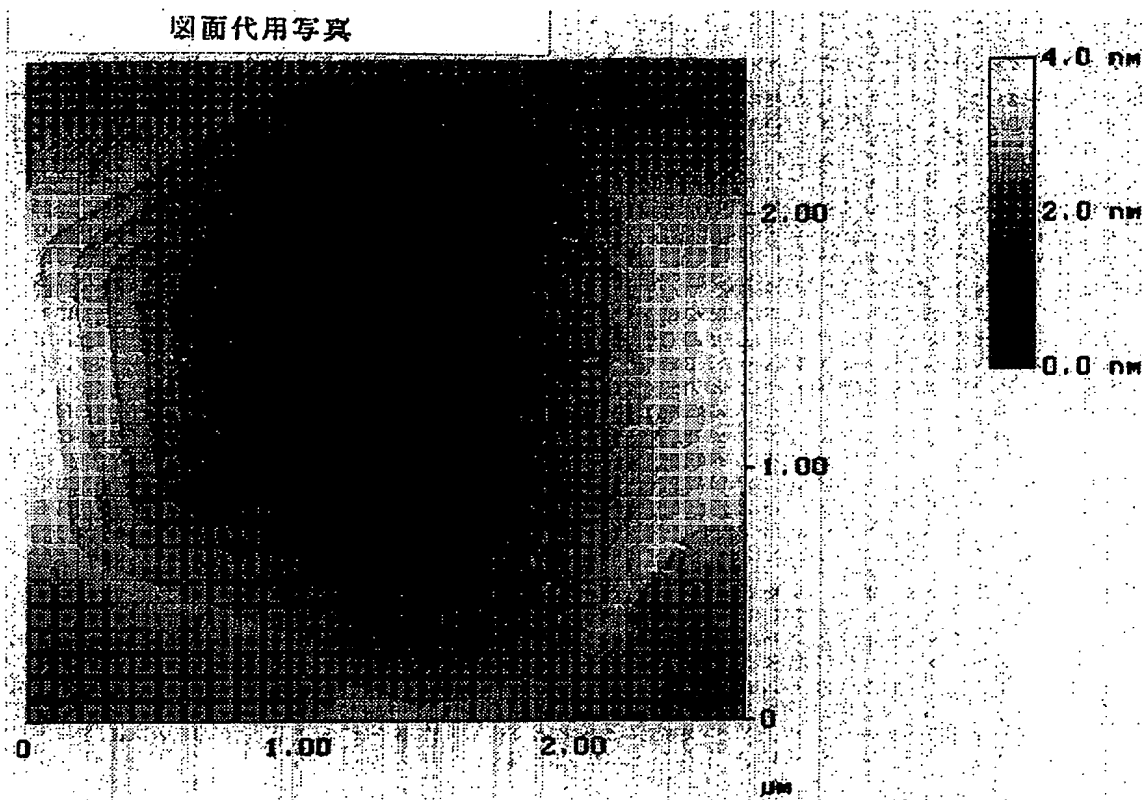
【図7】



【図8】

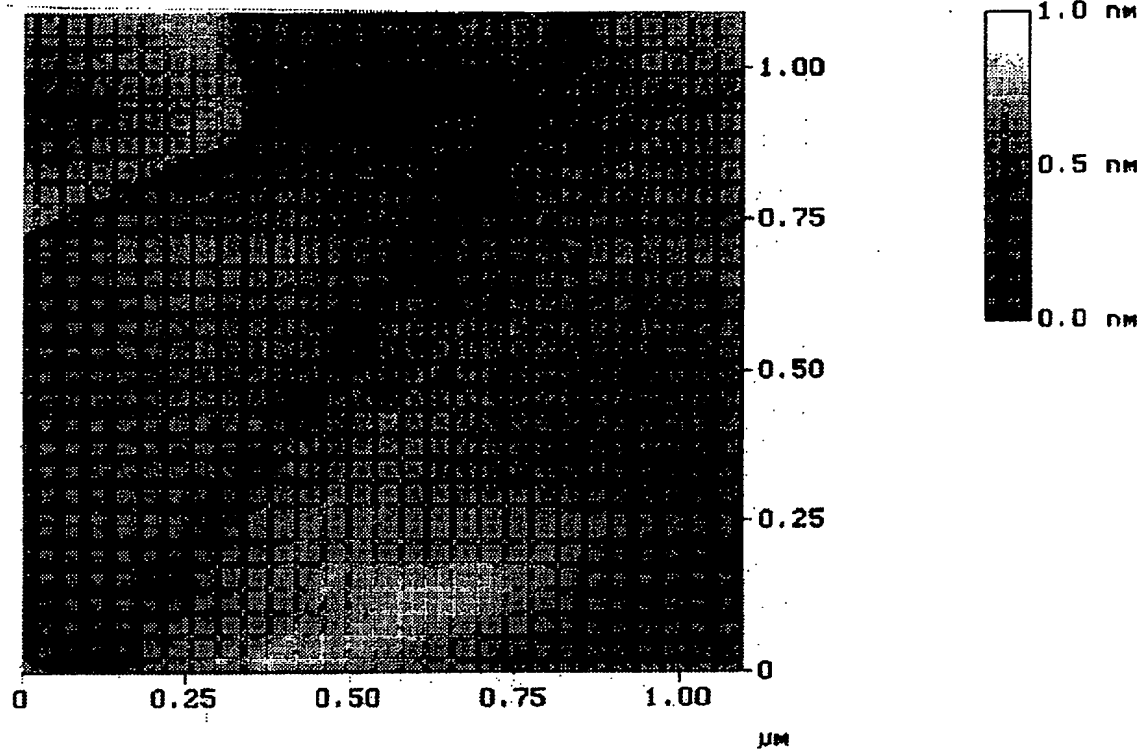


【図9】



【図10】

図面代用写真



【図11】

図面代用写真

